(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平8-193141

(43)公開日 平成8年(1996)7月30日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 J 9/04	CES			
C 0 8 K 3/20	KEB			
3/32	KEE			
5/16	KEU			
C 0 8 L 23/02	LCE			
			審査請求	未請求 請求項の数2 OL (全 8 頁)
(21)出願番号	<b>特願平7-170859</b>		(71)出願人	000002174
				積水化学工業株式会社
(22)出願日	平成7年(1995)7月6日			大阪府大阪市北区西天湖2丁目4番4号
			(72)発明者	居内 謙治
31)優先権主張番号	特願平6-280511			大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
(32)優先日	平6 (1994)11月15日	İ		工業株式会社内
33)優先権主張国	日本(JP)		(72)発明者	戸野 正樹
				大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
				工業株式会社内
			(72)発明者	岩根 和良
				大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
				工業株式会社内

## (54)【発明の名称】 難燃性ポリオレフィン系樹脂発泡体

### (57)【要約】

【課題】ノンハロゲン系の難燃剤を使用して優れた難燃性を付与することができると共に、発泡特性や機械的特性の低下が少なく、外観の良好な難燃性ポリオレフィン系樹脂発泡体を提供する。

【解決手段】ポリプロピレン系樹脂を0~85重量%とポリエチレン系樹脂100~15重量%からなるポリオレフィン系樹脂ならびに難燃剤を含有する樹脂組成物を発泡させて得られる樹脂発泡体であって、該難燃剤は、ポリリン酸アンモニウム、窒素含有化合物及び金属酸化物の3成分系混合物からなり、該混合物の熱重量分析計で測定された1,000℃における残渣が5重量%以上である。

(2)

1

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリプロピレン系樹脂を0~85重量%と ポリエチレン系樹脂100~15重量%からなるポリオ レフィン系樹脂100重量部ならびに難燃剤5~200 重量部を含有する樹脂組成物を発泡させて得られる樹脂 発泡体であって、該難燃剤は、ポリリン酸アンモニウ ム、一般式(1)で表される窒素含有化合物及び金属酸 化物の3成分系混合物からなり、該混合物の熱重量分析 計で測定された1,000℃における残渣が5重量%以 上であることを特徴とする難燃性ポリオレフィン系樹脂 発泡体。

【化1】

(式中、R1 ~ R3 は、水素、炭素数 1~ 16のヒドロ キシアルキル基、ジヒドロキシアルキル基、炭素数6~ 16のヒドロキシアリール基又はジヒドロキシアリール 基を示し、同一であっても異なっていてもよい)

【請求項2】請求項1記載の難燃剤が、ポリリン酸アン モニウム:一般式(1)で表される窒素含有化合物:金 属酸化物=40~94.9重量%:5~40重量%: 0. 1~20重量%の混合比であることを特徴とする難 燃性ポリオレフィン系樹脂発泡体。

【化2】

(式中、R1 ~ R3 は、水素、炭素数1~16のヒドロ キシアルキル基、ジヒドロキシアルキル基、炭素数6~ 16のヒドロキシアリール基又はジヒドロキシアリール 基を示し、同一であっても異なっていてもよい)

#### 【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】本発明は難燃性ポリオレフィ ン系樹脂発泡体に関する。

[0002]

おり、建築材料、自動車等の輸送機器、包装材料、家庭 用日用品、その他広範囲の用途に使用されている。特 に、ポリオレフィン樹脂発泡体は、化学的安定性、断熱 性、電気絶縁性、軽量性等の特性に優れた材料である が、易燃焼性である樹脂を発泡させているため、難燃性 が要求される用途には不適であった。最近では、難燃性 発泡体の用途が拡大するにつれて、ポリオレフィン樹脂 発泡体にも、各種の方法で難燃化処理が施されている。

【0003】ポリオレフィン樹脂を難燃化する方法とし ては、一般的にハロゲン含有化合物を添加する方法が用 いられている。しかしながら、このような方法では、成 形加工性や成形体の機械的強度の低下を比較的少なくし て、高度の難燃性を付与することはできるが、成形加工 時や燃焼時に煙を発生して機器を腐食させることがあ り、煙を処理するために特別の設備を必要とした。従っ て、ハロゲン含有化合物を全く含有しないノンハロゲン 系化合物による難燃性付与が強く要望されている。

【0004】このような状況の中で、水酸化アルミニウ ム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム等の 20 ように、燃焼時に煙やガスを発生しない水和金属酸化物 の添加による樹脂難燃化の研究が盛んになされるように なった。しかしながら、これらの水和金属酸化物のみの 添加で易燃焼性であるポリオレフィン樹脂に十分な難燃 性を付与するためには、多量の水和金属酸化物を添加す る必要があり、その結果、物性の低下と共に発泡性にも 悪影響を及ぼし、微細な独立気泡構造を有する発泡体を 得ることは困難であった。

【0005】また、例えば、特開昭63-61055号 公報では、ポリオレフィン樹脂に対して、ポリリン酸ア **30** ンモニウムとトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシア ヌレートの2成分を混合した難燃剤を用いた難燃化方法 が提案されているが、発泡体へ適応できるという記載は なく、これらの2成分系では実際上有効な難燃性を得る ことはできなかった。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、以上 の問題点を解決し、ノンハロゲン系の難燃剤を使用して 優れた難燃性を付与することができると共に、発泡特性 や機械的特性の低下が少なく、外観の良好な難燃性ポリ 40 オレフィン系樹脂発泡体を提供することにある。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明の難燃性ポリオレ フィン系樹脂発泡体は、ポリエチレン系樹脂及びポリプ ロピレン系樹脂からなるポリオレフィン系樹脂ならびに 難燃剤を含有する樹脂組成物を発泡させて得られる。

【0008】上記ポリプロピレン系樹脂としては、プロ ピレンの単独重合体、プロピレンを主成分とする共重合 体及びこれらの混合物のいずれもが使用可能である。上 記共重合体としては、プロピレン成分を85重量%以上 【従来の技術】従来より、樹脂発泡体は断熱性に優れて 50 含有するプロピレン・lphaーオレフィン共重合体が挙げら

れ、α-オレフィンとしては、例えば、エチレン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、 1-プテン、1-ペンテン等が挙げられる。

【0009】上記ポリプロピレン系樹脂のメルトインデ ックス(以下、MIという)は、小さくなるとシート化 が困難となり、大きくなると耐熱性が低下するので、 0. 2~20が好ましい。尚、MIは、ASTM D1 238によって測定された値である。

【0010】上記ポリオレフィン系樹脂中に含まれるポ リプロピレン系樹脂の割合が多くなると樹脂発泡体の柔 10 軟性が失われるので、85重量%以下が好ましい。

【0011】上記ポリエチレン系樹脂としては、エチレ ンの単独重合体、エチレンを主成分とする共重合体及び これらの混合物であってもよい。上記共重合体として は、エチレン成分を80重量%以上含有するエチレン・  $\alpha$  - オレフィン共重合体が挙げられ、 $\alpha$  - オレフィンと しては、例えば、プロピレン、1-ヘキセン、4-メチ ルー1-ペンテン、1-オクテン、1-プテン、1-ペ ンテン等が挙げられる。さらに、上記共重合体として は、エチレン・酢酸ピニル共重合体、エチレン・エチル 20 アクリレート共重合体等が挙げられる。

【0012】上記ポリエチレン系樹脂のMIは、小さく なるとシート化した時に外観が損なわれ、大きくなると 材料強度が低下するので、0.1~40が好ましい。

【0013】上記難燃剤としては、ポリリン酸アンモニ ウム、窒素含有化合物及び金属酸化物の3成分系混合物 が用いられる。

【0014】上記ポリリン酸アンモニウムとしては、重 合度200~1,000のものが好ましく、さらに、そ の表面がメラミン/ホルムアルデヒド樹脂等で被覆され 30 たものが好ましい。

【0015】上記窒素含有化合物は、下記一般式(1) で表される。

[0016]

【化3】

【0017】式中、R1~R3は、水素、炭素数1~1 6のヒドロキシアルキル基、ジヒドロキシアルキル基、 炭素数6~16のヒドロキシアリール基又はジヒドロキ シアリール基を示し、同一であっても異なっていてもよ

ソシアヌール酸、モノ(ヒドロキシメチル)イソシアヌ レート、ピス (ヒドロキシメチル) イソシアヌレート、 トリス(ヒドロキシメチル)イソシアヌレート、モノ (ジヒドロキシメチル) イソシアヌレート、ピス (ジヒ ドロキシメチル) イソシアヌレート、トリス (ジヒドロ キシメチル) イソシアヌレート、モノ(2-ヒドロキシ エチル) イソシアヌレート、ピス (2-ヒドロキシエチ ル) イソシアヌレート、トリス (2-ヒドロキシエチ ル) イソシアヌレート、トリス(1, 2-ジヒドロキシ エチル) イソシアヌレート、トリス (3-ヒドロキシブ ロピル) イソシアヌレート、トリス(2,3-ジヒドロ キシプロピル) イソシアヌレート、トリス (4-ヒドロ キシプチル) イソシアヌレート、トリス (3, 4-ジヒ ドロキシブチル) イソシアヌレート、トリス(8-ジヒ ドロキシオクチル) イソシアヌレート、トリス (4-ヒ ドロキシフェニル) イソシアヌレート、トリス(2,4 -ジヒドロキシフェニル) イソシアヌレート、トリス (2, 3-ジヒドロキシフェニル) イソシアヌレート等 が挙げられ、特にトリス(2-ヒドロキシエチル)イソ シアヌレートが樹脂との親和性や難燃性が優れるので好 ましい。

【0019】上記金属酸化物としては、酸化マグネシウ ム、酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化コバルト、 酸化パナジウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化ニッ ケル、酸化鉄、酸化亜鉛等が挙げられ、これらは単独で 使用されても二種以上が併用されてもよい。上記金属酸 化物の中では、二酸化チタンが好ましく、特にアナター ゼタイプの二酸化チタンがより好ましい。

【0020】上記難燃剤の熱重量分析計で測定された 1,000℃での残渣は、多くなると燃焼時に生成する 不燃性の被膜の量が不足し十分な難燃性を付与すること ができなくなるので、5重量%以上に限定され、好まし くは20重量%以上である。

【0021】上記難燃剤中における各成分の混合比は、 ポリリン酸アンモニウム:窒素含有化合物:金属酸化物 =40~94.9重量%:5~40重量%:0.1~2 0 重量%に制限される。この範囲を外れると有効な難燃 性が得られなくなる。

【0022】上記樹脂組成物における上記難燃剤の配合 量は、少なくなると十分な難燃性が得られず、多くなる と機械的強度の低下が大きくなるので、ポリオレフィン 系樹脂100重量部に対して、5~200重量部に限定 される。

【0023】本発明では、ポリオレフィン系樹脂発泡体 の難燃性をより一層向上させるために、上記樹脂組成物 の発泡性を阻害しない範囲で、水酸化アルミニウム、水 酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム等の水和金 属酸化物;赤リン等の難燃助剤が添加されてもよい。赤 リンとしては、耐湿性、安全性(混練時の自然発火)の 【0018】上記窒素含有化合物としては、例えば、イ 50 点から粒子表面を樹脂でコーティングしたものが好まし

. *5* 

11

5

【0024】上記樹脂組成物における上記難燃助剤の配合量は、難燃剤の配合量によっても異なるが多くなると発泡特性を損なうので、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、100重量部以下が好ましい。

【0025】上記樹脂組成物には、最終的に得られる発泡体の耐熱性向上や、発泡工程での必要性に応じて、架橋が施されてもよい。一般的な架橋方法としては、ポリオレフィン系樹脂中に混合した過酸化物等のラジカル発生剤を加熱分解させて架橋する方法;電離性放射線の照 10射による架橋する方法;架橋助剤としての多官能性モノマーの存在下で過酸化物あるいは電離性放射線により架橋する方法;シラン架橋等が挙げられる。

【0026】上記ポリオレフィン系樹脂におけるポリエチレン系樹脂の割合が80重量%以下で架橋を施す場合は、架橋助剤を用いるのが好ましい。また、ポリエチレン系樹脂の割合が80重量%を越える場合は、架橋助剤を加えなくても電子線照射等の架橋手段で十分な架橋を施すことが可能である。

【0027】上記架橋助剤としては、多官能性モノマーで、電子線、放射線あるいは過酸化物で架橋反応を起こすのであれば、特に制限はなく、例えば、ビニル基又はアクリル基を1分子中に少なくとも1個含有する芳香族又は脂肪族の化合物;(メタ)アクリロイル基を1分子中に少なくとも1個含有する化合物等が挙げられる。

【0028】上記架橋助剤としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジアリルベンゼン、ジビニルナフタレン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチルビニルベンゼン、1,9-ノナンジオールジメタクリレート、1-ノナンモノメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールメタクリレート、2,2-ビス〔4-(アクリロキシジエトキシ)フェニル〕プロパン、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸シアリルエステル、1,2-ベンゼンジカルボン酸ジアリルエステル、1,3-ベンゼンジカルボン酸ジアリルエステル、1,4-ベンゼンジカルボン酸ジアリルエステル、1,4-ベンゼンジカルボン酸ジアリルエステル、1,4-ベンゼンジカルボン酸ジアリルエステル等が挙げられ、これらは単独で用いられてもよく、二種以上が併用されてもよい。

【0029】上記架橋助剤の配合量は、少なくなると架橋が不十分で均質な発泡体が得られ難く、多くなると架 40橋密度が高くなりすぎて成形性に問題を生じるので、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、0.05~10重量部が好ましい。

【0030】本発明の樹脂発泡体は、上記樹脂組成物に発泡剤を混合し、加熱、減圧によるガス化又は分解等によって成形体中に気泡を形成することにより製造される。上記樹脂組成物は、上記各成分を単軸押出機、二軸押出機、パンパリーミキサー、ニーダーミキサー、ロール等の混練装置を用いて混練することにより得られる。

【0031】上記発泡剤としては、物理型発泡剤、熱分 50

解型発泡剤等が挙げられる。上記物理型発泡剤としては、フロン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロブタン、シクロヘキサン等の揮発型発泡剤;窒素、空気、水、炭酸ガス等の無機ガス発泡剤が挙げられる。

6

【0032】上記熱分解型発泡剤としては、アゾジカルポンアミド、ペンゼンスルホニルヒドラジド、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、トルエンスルホニルヒドラジド、4,4-オキシピス(ペンゼンスルホニルヒドラジド)等が挙げられる。

0 【0033】上記熱分解型有機発泡剤の添加量は、少なくなると所定の発泡倍率が得られず、多くなると部分的に巨大な気泡ができるなど均一な発泡体が得られなくなるので、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、1~40重量部が好ましい。

【0034】上記樹脂組成物には、必要に応じて、酸化防止剤、安定剤、顔料、金属害防止剤等が添加されてもよい。上記酸化防止剤の添加量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、0.1~5重量部が好ましい。また、安定剤としては、フェノール系、リン系、イオウ系、アミン系等公知のものが使用可能である。

【0035】本発明の難燃性ポリオレフィン樹脂発泡体は、上記樹脂組成物を押出機等を用いてシート状に成形し、このシート状成形体に電離性放射線を照射して架橋させた後、熱風炉中で加熱発泡させることにより得られる。また、押出成形の際に、炭酸カルシウム、タルク、酸化マグネシウム等の気泡核形成剤を添加してもよい。上記電離性放射線の照射及び発泡工程は、連続して行ってもよく、バッチ方式で行ってもよい。

【0036】上記電離性放射線としては、電子線、 $\gamma$ 線、X線、中性子線等が挙げられ、その照射線量は $1\sim10$ Mradの範囲が好ましい。

【0037】本発明の難燃性ポリオレフィン樹脂発泡体を得る他の方法としては、上記樹脂組成物をプレス成形機や押出機によって、シート状又はプロック状に成形した後、該成形体を圧力容器内に入れ、物理型発泡剤を十分に樹脂中に加熱溶解させ、常圧にすることにより発泡させる方法が挙げられる。また、上記シート状又はプロック状の成形体を圧力容器に入れ、常温で物理型発泡剤を充満させた後加圧し、常圧中に取り出してオイルバス、オープン等で加熱して発泡させてもよい。成形体には予め架橋を施しておけば、架橋発泡体を得ることができる。

[0038]

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施例を説明す る。

(実施例1~12、比較例1~10)表1~4に示した所定量の、ポリオレフィン系樹脂、難燃剤、架橋助剤及び発泡剤を、表1~4に示した混練温度、60rpmの回転数で5分間溶融混練して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を混練時と同様な成形温度でプレス成形して、

1 mm厚のシートを成形した後、このシートに電子線加速機を用いて吸収線量が3 M r a d に相当するように電子線を照射し架橋させた。次いで、このシートを230℃のオープン中で加熱発泡させ、発泡シートを得た。

【0039】上記実施例及び比較例で得られた発泡シートにつき、下記の性能評価を行い、その結果を表1~4に示した。

### (1) 外観

目視観察により外観の良好なものを〇、外観不良のものを×とした。

\*(2)発泡倍率

発泡シートの体積(cc)及び重量(g)を測定し、次式により発泡倍率を算出した。発泡倍率(cc/g) = 体積/重量

(3) 燃焼性試験

JIS D1201に準拠して燃焼性区分の評価を行った。

[0040]

【表1】

			* 10				
			実		施	例	
L	·	1	2	3	4	5	6
が系り樹	P P	70	5 0	3 0		_	<b>—</b>
オ脂	LLDPE	3 0	_	7 0		— ·	10
で(漢	LDPE	_	5 0		100	7 0	10
虚が	EVA	_	_	-	-	3 0	8 0
難燃	ポリリン酸 アンモニウム	6 5	6 5	7 5	6 0	6 5	5 0
剤(の重	窒素含有化合物	3 0	25	10	3 5	2 0	10
構量 成%	二酸化チタン (R)	3	5	1	5	10	2
成分	酸化マグネシウム	2	5	_	_	5	2
23	水 <b>酸化</b> アルミニウム	_	-	14	_	_	3 6
凝	然前(重量部)	2 5	3 0	3 5	4 5	4 5	50
難燃	刊の1000°Cの残渣	2 2	20	12	25	4 5	30
档	架橋助剤(1)	1	_	_	_	_	
樹脂組	架橋助剤(2)	1.5	1	1	_	-	_
成物重	架橋助剤(3)	_	1.5	_	_	_	-
温部	架橋助剤(4)	_	_	1.5	_	_	_
⊕	発 泡 剤	1 0	10	10	1 0	10	10
ď	混練温度 (°C)		170	170	140	140	140
性能	外 観	0	0	0	0	0	0
評価	発泡倍率(cc/g)	20	2 1	2 0	2 5	2 0	1 8
(1)	燃烧性試験	自消性	自消性	自消性	自消性	自消性	自消性

[0041]

40 【表2】

9

			比 較		例		
		1	2	3	4	5	6
ボ系リ樹	PP	70	5 0	3 0	_	_	
才脂	LLDPE	3 0		70	_	_	1 0
運	LDPE	_	5 0	—	100	70	10
温か	EVA	_	_		_	3 0	8 0
難燃剤	ポリリン酸 アンモニウム	6 5	9 5	1 0	_	6 0	5 0
剤の重	<b>童素含有化合物</b>	3 5		7 0	98	2 5	4 9. 9
機器	二酸化チタン (R)	_	5	2	1	10	0.1
成成分	酸化マグネシウム	_	_	3	1	5	_
20	水酸化 アルミニウム	_		1 5	_	_	-
攤	悠和 (重量部)	2 5	3 0	2 5	3 0	4	3 0
雖然	刊の1000°Cの残渣	3	10	8	2	4 5	6
絀	架鐵助剤(1)	1	_	_	_		_
樹脂組	架橋助剤(2)	1.5	1	1	_	_	_
組成物量量部)	架橋助剤(3)	_	1. 5	_		_	_
量	架橋助剤(4)	-	_	1.5	_	_	_
砂	発泡剤	10	10	10	10	10	10
混練温度 (°C)		170	170	170	140	140	140
性能	外 観	0	0	0	0	0	0
性能評価	発泡倍率(cc/g)	20	2 1	2 0	2 5	20	18
	燃烧性試験	星燃性	遅燃性	易燃性	易燃性	運燃性	理燃性

[0042]

30 【表3】

12					
12					
_					

		実		施		例	
		7	8	9	10	11	12
掭	PP	7 0	5 0	3 0	_	_	_
り樹	LLDPE	3 0	_	7 0	_	_	10
で(連	LDPE		5 0	_	100	7 0	10
優い部	EVA	_	_	-	_	3 0	8 0
難燃剤(	ポリリン酸 アンモニウム	6 5	6 5	7 5	60	6 5	5 0
新金	窒素含有化合物	3 0	2 5	10	3 5	20	10
の重	二酸化チタン (A)	3	5	1	5	10	2
成%	酸化マグネシウム	2	5	_	_	5	2
20	水酸化 アルミニウム	-	-	1 4		-	3 6
娥	為別(重量部)	2 5	3 0	3 5	4 5	4 5	5 0
雖然,	刊の1000°Cの残渣	2 2	2 0	12	25	4 5	3 0
**	架橋助剤(1)	1	1	1	_	_	_
樹脂組成人	架橋助剤(2)	1. 5	1	1		_	_
成(動重	架構助剤(3)	_	1.5	_	_	_	_
量部	架橋助剤(4)	1	1	1.5	_	-	_
	発 泡 剤	10	10	1 0	1 0	10	1 0
K	混練温度 (℃)		170	170	140	140	140
性能	外観	0	0	0	0	0	0
評価	発泡倍率(cc/g)	20	2 1	20	2 5	20	1 8
	燃烧性試験	自消性	自消性	自消性	自消性	自消性	自消性

[0043] 【表4】

*30* 

ž

【0044】尚、表中使用した成分は下記の通りであ

る。

・PP:ポリプロピレン (MI = 1.5)

・LLDPE:直鎖状低密度ポリエチレン(密度=0.

14

92g/cc, MI = 7)

LDPE:低密度ポリエチレン(密度=0.92g/cc、MI=3.4)

・EVA:エチレン・酢酸ピニル共重合体

(密度=0.92g/cc、MI=2.5、酢酸ビニル 含有量=19重量%)

10 ・窒素含有化合物: 和光純薬社製 [トリス (2-ヒドロ キシエチル) イソシアヌレート]

・ポリリン酸アンモニウム:住友化学社製「スミセーフP」

・二酸化チタン(R): 和光純薬社製(ルチル型)

・二酸化チタン(A):和光純薬社製(アナターゼ型)

・酸化マグネシウム:和光純薬社製

・赤リン: 燐化学社製「ノーバレッド120」

・架橋助剤(1):ジビニルベンゼン(和光純薬社製)

・架橋助剤(2):トリメチロールプロパントリメタク 20 リレート (新中村化学社製)

・架橋助剤(3):1,9-ノナンジオールジメタクリ

酸トリアリルエステル(和光純薬社製)

レート (新中村化学社製) ・架橋助剤 (4):1,2,4-ベンゼントリカルボン

・発泡剤:アゾジカルボンアミド (大塚化学社製) 【0045】

【発明の効果】本発明の難燃性ポリオレフィン系樹脂発 泡体は、上述した構成であり、ノンハロゲン系の難燃剤 によって、発泡特性を低下させることなく優れた難燃性 30 を付与できると共に、燃焼時にハロゲン系の煙やガスを 発生しないので、特に自動車用部材等に好適である。